ÜBER DIE EINWIRKUNG VON PRIMÄREN AROMATISCHEN AMINEN AUF BENZOÏN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

VON

KARL VOIGT.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0074

Von stickstoffhaltigen Derivaten des unter dem Namen Benzoïn bekannten Phenyloxybenzylketons:

$$C_6H_5CO$$
$$|$$
$$C_6H_5CH.OH$$

sind bislang nur zwei Gegenstand näherer Untersuchungen gewesen. Es sind dies die durch Einwirkung von Ammoniak entstehenden, complicirt zusammengesetzten Verbindungen, welche als Benzoïnam und Benzoïnimid von Laurent[1]) in die Literatur eingeführt und von Erdmann[2]) genauer studirt worden sind.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. E. v. Meyer habe ich eine Untersuchung der Einwirkung substituirter Ammoniake auf Benzoïn unternommen, welche sich von vornherein hauptsächlich auf primäre aromatische Amine bezog, und deren Ergebnisse in der folgenden Arbeit zusammengefasst sind.

Den Ausgangspunkt für diese Untersuchung bot eine kurze Notiz H. Schiff's[3]), die sich mit der Einwirkung von Anilin auf Benzoïn beschäftigt. Schiff, welcher diesen Versuch gelegentlich einer genaueren Untersuchung des aus Anilin und Benzaldehyd entstehenden Condensationsproduktes anstellte, berichtet darüber sehr kurz, indem er von einem eingehenderen Studium der entstandenen Verbindung absieht und dieselbe, einigen äusseren Eigenschaften zufolge, für identisch mit dem aus Benzaldehyd erhaltenen, von ihm Ditoluydendiphenamin genannten Benzylidenanilin: $C_6H_5CH:NC_6H_5$ hält.

[1]) Berz. Jahresber. **26**, 666.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **135**, 183 u. 186.
[3]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **3**, 356.

I. Einwirkung von Anilin auf Benzoïn. (Anilbenzoïn).

Benzoïn wurde in Mengen von je 10 Grm. mit etwas mehr als der gleichen Molekülen entsprechenden Menge (5 Grm.) Anilin im geschlossenen Rohr während 3—4 Stunden auf die schon von Schiff angegebene Temperatur von 200° erhitzt. Uebrigens sind, wie im Verlaufe mehrmaliger Darstellung in Erfahrung gebracht wurde, Temperaturschwankungen von 10°—20° ohne jeglichen Einfluss, sowohl auf die Bildung des Körpers überhaupt, als auf die Ausbeute; nur beim Erhitzen über 250° scheint eine partielle Zersetzung einzutreten, die sich in der Entstehung einer rothen, harzigen Verunreinigung zu erkennen giebt. Nach dem Erkalten bildete der Inhalt des Rohres, welches beim Oeffnen keine Spur von Druck zeigte, eine dickflüssige, gelbe Masse, oberhalb deren abgespaltenes Wasser in deutlich wahrnehmbaren Tropfen sich angesammelt hatte. Beim längeren Stehen ging das Produkt langsam in den krystallinischen Zustand über.

Diese Umwandlung lässt sich beschleunigen, wenn man die flüssige Masse mit etwas Alkohol übergiesst und mittelst eines Glasstabes reibt. Schon nach wenigen Minuten ist das Ganze in einen Krystallbrei verwandelt, der sich mit leichter Mühe aus dem Rohre entfernen lässt. Zur Reinigung wurden die erhaltenen Krystalle von der bräunlich gefärbten, anilinhaltigen Mutterlauge durch Absaugen befreit, und einige Male aus Alkohol, zuletzt unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper, der sich als stickstoffhaltig erwies, war völlig rein und bildete ziemlich grosse, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 99°. Nach dem Schmelzen bleibt er noch lange unter dieser Temperatur flüssig und erstarrt erst nach einiger Zeit zu einer harten, vollkommen durchsichtigen, dem Bernstein ähnlichen Masse von gelber Farbe.

Er ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, sowie in kochendem Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur jedoch in letzterem nur wenig. Auch von Aether und Eis-

essig wird derselbe, besonders beim Erwärmen, in nicht unbedeutender Menge aufgenommen.

Die Analyse der anfangs im Vacuum über Schwefelsäure und alsdann bei 70°—80° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

I. 0,2669 Grm. gaben bei der Verbrennung, welche, wie alle folgenden Elementaranalysen stickstoffhaltiger Körper mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale ausgeführt wurde: 0,8185 Grm. CO_2 entspr. 0,2232 Grm. C = 83,63 % u. 0,1552 Grm. H_2O entspr. 0,0172 Grm. H = 6,44 %.

II. 0,3212 Grm. gaben 0,9842 Grm. CO_2 entspr. 0,2684 Grm. C = 83,56 % und 0,1792 Grm. H_2O entspr. 0,0199 Grm. H = 6,19 %.

III. 0,1962 Grm. gaben 0,6042 Grm. CO_2 entspr. 0,1648 Grm. C = 83,90 %. Die Wasserbestimmung dieser Analyse ging verloren.

IV. 0,4547 Grm. lieferten bei 18° und 744 Mm. Druck 20,1 Ccm. N entspr. 0,02272 Grm. = 4,99 %.

Diese Werthe stimmen auf die Zusammensetzung eines Körpers: $C_{20}H_{17}NO$, dessen Entstehung aus Benzoïn und Anilin sich leicht durch die Formel:

$$C_{14}H_{12}O_2 + C_6H_5NH_2 = C_{20}H_{17}NO + H_2O$$

erklärt.

Berechnet für:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C_{20} = 240	83,62 %	83,63	83,56	83,9	—
H_{17} = 17	5,93 %	6,44	6,19	—	—
N = 14	4,88 %	—	—	—	4,99
O = 16	5,57 %	—	—	—	—
287	100,00 %				

Dieser Entstehungsweise gemäss konnte die rationelle Zusammensetzung obiger Verbindung eine zweifach verschiedene sein, je nachdem im Benzoïn: $\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix}$ das Carbonylsauerstoffatom oder das Hydroxyl durch Phenylimid: C_6H_5N, resp. Anilid C_6H_5NH ersetzt worden war, welche Substitution durch die Formeln:

1) $\begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix}$ und:

2) $\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5CH(C_6H_5.NH) \end{matrix}$

veranschaulicht wird.

Anfangs wurde der zweiten Formel der Vorzug eingeräumt[1]), da besonders die leichte Bildung einer später noch ausführlich erwähnten Nitrosoverbindung auf das Vorhandensein eines Imidwasserstoffatoms hinzudeuten schien. Einen, allerdings nur indirecten Gegenbeweis lieferte der Umstand, dass trotz mehrfacher Versuche, welche nach den gewöhnlich angewandten Methoden angestellt wurden, keine Phenylhydrazinverbindung erhalten werden konnte.

Wenn dieses negative Resultat keinen entschiedenen Beweis für die Constitution der Verbindung im Sinne der ersten der oben aufgestellten Formeln lieferte, so wurde dieser um so sicherer erbracht durch das Verhalten der ursprünglichen Verbindung einerseits und des 2 Atome Wasserstoff mehr enthaltenden Reductionsproduktes desselben andererseits gegen starke Mineralsäuren.

Während erstere beim Erhitzen damit Anilin mit grosser Leichtigkeit abspaltet, ist das letztere in dieser Hinsicht vollkommen beständig. Es scheint zwar, wie später noch ausführlicher erwähnt werden wird, bei längerer Einwirkung der Säure eine theilweise Spaltung stattzufinden, doch verläuft dieselbe in ganz anderer Richtung.

Diese auffallende Verschiedenheit lässt sich nun, da die durch eine Formel ausgedrückte Zusammensetzung des Reductionsproduktes, gleichgültig, ob man die erste oder die zweite der obigen Formeln zum Ausgangspunkte nimmt, nur:

$$C_6H_5CH.NC_6H_5.H$$
$$C_6H_5CH.OH$$

sein kann, allein durch die Annahme einer verschiedenartigen Bindung des Stickstoffs in den erwähnten Verbindungen erklären, woraus sich mit Nothwendigkeit die Formulirung der ursprünglichen Verbindung als:

$$C_6H_5C:NC_6H_5$$
$$C_6H_5CH.OH$$

ergiebt. Demnach ist dieselbe als „Anilbenzoïn“ oder Benzoïnphenylimid zu bezeichnen, durch welchen letzteren Namen

[1]) Siehe des Verf. vorläufige Mittheilung: „Ueber Benzoïnanilid und Derivate desselben“. Journ. f. pr. Chemie [2] **31**, 514.

angedeutet werden soll, dass das, Phenylimid: NC_6H_5 an Stelle von Sauerstoff enthaltende Benzoïn zu diesem letzteren äusserlich in einer ähnlichen Beziehung steht, wie etwa Succinimid zum Bernsteinsäureanhydrid. Wegen der Länge des Namens „Benzoïnphenylimid“ aber, welche ihn zur Bildung von Bezeichnungen der Derivate desselben wenig tauglich erscheinen lässt, wurde dem erstgenannten Namen „Anilbenzoïn“ der Vorzug gegen, und soll deshalb dieser letztere im Laufe dieser Abhandlung beibehalten werden.

Das Anilbenzoïn besitzt in geringem Masse basische Eigenschaften und bildet daher mit starken Säuren Salze, die aber nur geringe Beständigkeit haben.

Kocht man es mit einer genügenden Menge Schwefelsäure von 20%—30%, so löst sich nach kurzer Zeit Alles auf, und aus der farblosen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein weisser, flockiger Körper ab, welcher, auf dem Filter mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur übergossen, fast momentan gelb wird und harzige Beschaffenheit annimmt. Der so erhaltene gelbe Körper wurde, aus Alkohol umkrystallisirt, an der Krystallform, seinem Schmelzpunkt und an seinem charakteristischen Verhalten gegen Salpetersäure und alkoholisches Kali unschwer als unverändertes Anilbenzoïn erkannt.

Aus diesem ganzen Verhalten geht hervor, dass in dem oben erwähnten weissen Körper das schwefelsaure Salz des Anilbenzoïns vorliegt. — Nicht zu verdünnte Salzsäure verhält sich der Schwefelsäure vollkommen analog.

Neben dieser Bildung von Salzen geht beim Erhitzen von Anilbenzoïn mit Schwefel-, resp. Salzsäure ein zweiter schon erwähnter Process her, nämlich eine theilweise Abspaltung von Anilin, welches auch nach ganz kurz bemessener Einwirkungszeit in der mit Natronlauge übersättigten Flüssigkeit mittelst Chlorkalklösung nachgewiesen werden kann.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. scheint bei gelindem Erwärmen das Anilbenzoïn zuerst in eine Nitroverbindung überzuführen, wenigstens deutet die zunehmende gelbe Farbe und das Flockigwerden der Masse auf die Bildung einer

solchen. Sogleich aber geht die Farbe in ein Schmutziggelb über, und es scheidet sich oberhalb der gelben, nach Benzaldehyd riechenden Flüssigkeit eine dunkelbraune theerige Masse ab.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zeigt das Anilbenzoïn genau dieselbe purpurviolette Färbung, wie sie auch das Benzil liefert. Erwähnt möge noch werden, dass die Ausbeute an reinem Anilbenzoïn gegen 75 % der theoretischen beträgt, so dass man etwa die Menge des angewandten Benzoïns wieder erhält.

Verhalten des Anilbenzoïns gegen salpetrige Säure. (Nitrosoanilbenzoïn).

Versetzt man eine alkoholische, wegen der Schwerlöslichkeit des Anilbenzoïns unter Erwärmen bereitete Lösung des letzteren mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Natriumnitrit und fügt tropfenweise Salzsäure hinzu, so scheiden sich nach einiger Zeit aus der gelben Flüssigkeit silberglänzende Blättchen ab, deren Menge bis zum vollständigen Erkalten derselben fortwährend zunimmt. Durch Absaugen, nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei sich jedoch, wie aus der gelben Farbe der Mutterlauge hervorgeht, stets ein Theil zersetzt, und Waschen auf dem Filter mit kaltem Alkohol lässt sich die Verbindung leicht rein gewinnen. Sie bildet dann farblose, glänzende Blättchen, welche bei 140° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Alkohol und Aether sind dieselben schwer löslich, leichter in Aceton und Benzol.

Da der Körper im Luftbad sich schon unterhalb 80° bräunt, so wurde er für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die erhaltenen Werthe waren folgende:

I. 0,2835 Grm. gaben 0,7888 Grm. CO_2 entspr. 0,2151 Grm. C = 75,87 % und 0,1342 Grm. H_2O entspr. 0,0149 Grm. H = 5,25 %.

II. 0,2182 Grm. lieferten bei 25° und 751 Mm. Druck 17,3 Ccm. N = 0,01906 Grm. = 8,73 %.

Ber. f. Nitrosoanilbenzoïn:		Gefunden:
C_{20} = 240	75,95 %	75,87
H_{16} = 16	5,06 %	5,25
N_2 = 28	8,86 %	8,73
O_2 = 32	10,13 %	—
316	100,00 %	

Die Verbindung zeigt mit Phenol und Schwefelsäure die bekannte Liebermann'sche Nitrosoreaction. Dieselbe muss als: $\begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_4(NO) \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix}$ aufgefasst werden, und zwar ist diese Annahme der Substitution eines Wasserstoffatoms des mit Stickstoff direct verbundenen Benzolkernes, nach Analogie des Nitrosodimethylanilins: $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2$, durch die Thatsache geboten, dass Benzoïn, mit Natriumnitrit und Salzsäure, wie oben, behandelt, kein Nitrosoderivat liefert, was doch geschehen müsste, falls das Methylwasserstoffatom des Oxybenzyls der Einwirkung der salpetrigen Säure unterläge. Das Nitrosoanilbenzoïn bildet sich auch durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung des Anilbenzoïns. Nach einiger Zeit scheiden sich dann aus letzterer weisse, in allen Eigenschaften mit den auf oben angegebene Weise erhaltenen übereinstimmende Blättchen aus; da diese Methode jedoch keine besonders gute Ausbeute liefert, ist die Einwirkung mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure vorzuziehen.

Um zu untersuchen, in welcher Weise salpetrige Säure unter Ausschluss von Wasser auf Anilbenzoïn wirke, wurde zuerst das aus arseniger Säure und concentrirter Salpetersäure bereitete und durch gebrannten Kalk getrocknete Gas in eine Eisessiglösung desselben geleitet, doch gelang es selbst nach blos minutenlanger Einwirkung nicht, ein krystallinisches Produkt zu erhalten, da sofort alles in ein rothgelbes Harz verwandelt wurde.

Bei Anwendung einer Benzollösung trübte sich dieselbe sofort und war nach kurzer Zeit durch die Ausscheidung eines festen, weissen Körpers in eine breiige Masse verwandelt. An diesem Punkte wurde mit dem Einleiten des Gases aufgehört, da sich sonst alles wieder auflöste. Der

zur versuchten Reinigung des sich als sehr zersetzlich erweisenden Körpers eingeschlagene Weg war folgender:

Der feste Theil des erhaltenen Breies wurde durch Absaugen und Nachwaschen mit kaltem Benzol von der gelben Mutterlauge getrennt. Darauf wurde derselbe nach dem Trocknen über Schwefelsäure, da sich herausstellte, dass er wohl in Alkohol und Benzol in der Wärme, aber nur unter totaler Zersetzung löslich war, in Chloroform gelöst, welches sich dabei roth färbte. Die filtrirte Lösung liess beim Vermischen mit dem doppelten Volumen Ligroïn die ursprüngliche Verbindung in Gestalt weisser Flocken fallen, während einige Verunreinigungen mit brauner Farbe gelöst blieben. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildeten erstere eine weisse, verfilzte, elektrische, wegen letzterer Eigenschaft schwer zu pulvernde Masse. Gegen 155° schmolz die Verbindung unter Zersetzung und Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes.

Unter den von derselben ausgeführten Analysen konnte keine Uebereinstimmung erzielt werden[1]), so dass dieselbe, trotz der gemachten Reinigungsversuche, offenbar noch Beimengungen enthielt. Jedoch schien wenigstens das eine daraus hervorzugehen, dass dieser Körper, welcher die Liebermann'sche Reaction nicht zeigte, nicht der salpetrigen Säure, sondern der gleichzeitig entstandenen Untersalpetersäure seine Entstehung verdankte. Diese Vermuthung wurde dadurch bestätigt, dass dieselbe Verbindung auch durch Einleiten von reiner Untersalpetersäure (aus Bleinitrat dargestellt) in eine Benzollösung des Anilbenzoïns erhalten wurde.

Beim Abdampfen der, von der Darstellung des eben behandelten Körpers herrührenden Benzolmutterlauge bleibt ein halb öliger, halb fester Rückstand, welcher, mit Aether in der Kälte behandelt, ein weisses Pulver liefert. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigt dasselbe die weissen

---

[1]) Zwei einigermassen zusammenstimmende Analysen ergaben: 68,94 % C und 5,58 % H; sowie 69,25 % C und 5,99 % H, welche Resultate mit der Entstehungsweise des Körpers in keinem Einklange stehen. An N wurde gefunden: 8,57 %.

Blättchen des Nitrosoanilbenzoïns vom Schmelzpunkt 140° und erweist sich bei genauerer Untersuchung mit demselben vollkommen identisch, so dass salpetrige Säure aus Anilbenzoïn sowohl bei Gegenwart wie unter Ausschluss von Wasser stets nur das eine Nitrosoanilbenzoïn liefert.

Verhalten des Anilbenzoïns gegen Essigsäureanhydrid. (Acetylanilbenzoïn).

Wegen der leichten Abspaltung von Anilin aus Anilbenzoïn, welche, wie ein Versuch lehrte, auch durch trocknes Chlorwasserstoffgas bewirkt wird, konnte Acetylchlorid zur Darstellung eines Acetylderivates keine Verwendung finden, wogegen sich Essigsäureanhydrid sehr geeignet zeigte.

Anilbenzoïn löste sich beim Erwärmen leicht und vollständig in letzterem auf, und die rasch[1]) zum Sieden erhitzte und in einem flachen Gefäss zur Entfernung des überschüssigen Anhydrids einige Zeit stehen gelassene Lösung erstarrte sehr bald krystallinisch. Dieser feste, mit einem gelben Oel von eigenthümlichem Geruche verunreinigte Rückstand wurde durch mehrmalige Krystallisation aus Benzol gereinigt. Alkohol ist dazu nicht geeignet. Der so erhaltene Körper bildete eine weisse, undeutlich krystallinische Masse, welche erst unter dem Mikroskop feine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen erkennen liess. Der Schmelzpunkt wurde zu 153° bestimmt. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol, besonders beim Erwärmen, leichter noch als in diesen in Aceton. Die nach dem Trocknen bei 100° davon ausgeführten Analysen ergaben folgende, mit der Zusammensetzung eines Acetylanilbenzoïns übereinstimmende Resultate:

I. 0,2496 Grm. gaben 0,7335 Grm. CO_2 entspr. 0,2000 Grm. C = 80,12 % und 0,1349 Grm. H_2O entspr. 0,0149 Grm. H = 5,96 %.

II. 0,3365 Grm. lieferten bei 25° und 759 Mm. Druck 13,2 Ccm. N = 0,014704 Grm. = 4,37 %.

---

[1]) Beim längeren Erhitzen auf dem Sandbade tritt Zersetzung unter Dunkelrothfärbung der Flüssigkeit ein.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{22} = 264$	80,24 %	80,12
$H_{19} = 19$	5,77 %	5,96
$N = 14$	4,26 %	4,37
$O_2 = 32$	9,73 %	—
329	100,00 %	

Dieses Acetylanilbenzoïn:

$$C_6H_5C:NC_6H_5$$
$$C_6H_5CH.OC_2H_3O$$

konnte nicht direct aus Acetylbenzoïn und Anilin erhalten werden. Beim Erhitzen beider Agentien im Rohr auf 200° bildete sich Anilbenzoïn und Essigsäure, letztere zum Theil sich mit überschüssigem Anilin zu Acetanilid vereinigend, zum Theil als solche frei werdend.

Verhalten des Anilbenzoïns gegen Brom.
(Monobromderivat).

Brom wirkt auf in Aether gelöstes Anilbenzoïn substituirend ein und erzeugt daraus vorzugsweise Monobromanilbenzoïn.

Zur Darstellung desselben wurde Brom tropfenweise zu einer ätherischen, behufs der leichteren Aufnahme schwach erwärmten Lösung des Anilbenzoïns gegeben. Dieselbe trübte sich sofort, und beim weiteren Zusatz von Brom, wobei jedesmal eine ziemlich heftige Reaction eintrat, schied sich ein weisser Körper aus, welcher durch anhaftendes Brom noch stellenweise eine gelbbraune Färbung besass. Mit dem Hinzufügen des letzteren wurde aufgehört, sobald der erwähnte Körper in einer ungefähr dem angewandten Anilbenzoïn entsprechenden Menge gebildet war. Das Ganze wurde kurze Zeit zur Entfernung des überschüssigen Broms auf dem Wasserbade erwärmt, und alsdann der Aether bei gelinder Wärme verdunstet. Die rückständige Masse wurde in siedendem Alkohol gelöst, aus dem sich beim Erkalten feine Nädelchen von grünlichweisser Farbe absetzten. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Aceton bildete die Ver-

bindung kleine, compakte Prismen von gelblicher Farbe. Dieselben besassen den Schmelzpunkt 167°—168°. Beim Erhitzen über 210° zersetzt sich dieselbe plötzlich unter Ausgabe von Bromwasserstoff. Im Rückstande bleibt ein dunkler harziger Körper, der in Alkohol und Eisessig mit schön rother Farbe löslich ist.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Bromverbindung ergab folgende Werthe, von denen besonders die Brombestimmungen deutlich zeigen, dass dieselbe nur ein Monobromanilbenzoïn sein kann:

I. 0,1476 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Silber- und Kupferspirale: 0,3571 Grm. CO_2 entsprechend 0,0974 Grm. C = 65,98 % und 0,0640 Grm. H_2O entsprechend 0,0071 Grm. H = 4,81 %.

II. 0,5122 Grm. gaben durch Glühen mit CaO und Fällung mit Silbernitrat: 0,2578 Grm. AgBr = 0,1097 Grm. Br = 21,42 %.

III. 0,2445 Grm. lieferten, auf dieselbe Weise behandelt: 0,1259 Grm. AgBr = 0,0535 Grm. Br = 21,88 %.

Für die oben genannte Verbindung ist berechnet:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{20} = 240	65,57 %	65,98	—	—
H_{16} = 16	4,37 %	4,81	—	—
Br = 80	21,86 %	—	21,42	21,88
N = 14	3,83 %	—	—	—
O = 16	4,37 %	—	—	—
366	100,00 %			

Da bis jetzt keine Bromderivate des Benzoïns bekannt zu sein scheinen, hat die folgende Formel des Monobromanilbenzoïns:

$$\begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_4.Br \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix}$$

die meiste Wahrscheinlichkeit für sich. Aus Anlass der höchst unvollständigen Zerlegung der Verbindung beim Kochen mit Säuren wurde der directe Nachweis der Constitution durch event. Abspaltung eines Monobromanilins unterlassen.

Verhalten des Anilbenzoïns gegen Reductionsmittel.

a) Beim Erhitzen von Anilbenzoïn mit trockenem Zinkstaub wird dasselbe grösstentheils in Anilin und Benzaldehyd gespalten.

Ein kleiner Theil wird zu Desoxybenzoïn reducirt, welches aus den höher siedenden Antheilen des Destillates durch Waschen mit Salzsäure zur Entfernung des Anilins und mehrmaliges Umkrystallisiren der erstarrten Masse aus Alkohol in weissen Blättchen von 55° Schmelztemperatur erhalten werden kann. Die Identität des so erhaltenen Körpers mit Desoxybenzoïn wurde, da zu einer Elementaranalyse die gewonnene Menge nicht ausreichte, durch Ueberführung desselben in die gegen 110° schmelzende Dibromverbindung festgestellt.

b) Gemäss der schon mehrfach erwähnten leichten Spaltbarkeit des Anilbenzoïns durch starke Mineralsäuren trat auch bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure nicht die Bildung eines stickstoffhaltigen Desoxybenzoïnderivates ein; vielmehr wurde auch hier Desoxybenzoïn erzeugt. Dieselbe Spaltung trat merkwürdigerweise auch bei der Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure ein, obgleich beim längeren Erwärmen des Anilbenzoïns mit letzterer allein keine Anilinabtrennung nachgewiesen werden konnte. Trotz dieses negativen Erfolges möge hier das eingeschlagene Verfahren kurz erwähnt werden:

Das Anilbenzoïn wurde in 90procentigem Alkohol in der Wärme gelöst und alsdann überschüssiger, pulverisirter Zinkstaub und starke Essigsäure zugesetzt. Nach ein- bis zweistündigem Erwärmen auf 50°—60° wurde die filtrirte Lösung, zur Trennung des Reductionsproduktes vom Zinksalz mit Wasser gefällt. Nach einigem Stehen wurde der weisse, krystallinische Niederschlag, in dessen Mutterlauge Anilin in grosser Menge sich vorfand, abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene, stickstofffreie Substanz bildete farblose Blättchen von 55° Schmelzpunkt. Eine zum Ueberfluss ausgeführte Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab nachstehende Werthe:

0,2109 Grm. lieferten 0,6638 Grm. CO_2, entspr. 0,1810 Grm. C = 85,82 % und 0,1207 Grm. H_2O entspr. 0,0134 Grm. H = 6,35 %. Für Desoxybenzoïn: $C_{14}H_{12}O$ ist berechnet: 85,71 % C und 6,12 % H.

c) Reduction des Anilbenzoïns durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung. (Hydrobenzoïnanilid). Da die Vorschrift, welche Breuer und Zincke[1]) für die Reduction des Benzoïns zu Hydrobenzoïn angegeben haben, beim Anilbenzoïn keine zufriedenstellenden Resultate gab, so wurde hier nach folgendem Verfahren gearbeitet: Das Anilbenzoïn wurde in etwa 90procentigem Alkohol unter Anwendung von Wärme gelöst, und dieser Lösung, unter stetem Erwärmen auf etwa 70°, so lange 4procentiges Natriumamalgam zugesetzt, bis die ursprünglich gelbe Farbe in eine schmutziggraubraune verwandelt war, was 1 bis 2 Stunden in Anspruch nahm. Die filtrirte, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde mit viel Wasser gefällt, und die nach mehrstündigem Stehen abgeschiedene krystallinische Masse von der wässerigen Flüssigkeit durch Absaugen und Nachwaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser getrennt. In dem Filtrat war, augenscheinlich von einer secundären, durch das entstandene alkoholische Kali bewirkten Reaction herrührend, Anilin nachzuweisen. Der feste, etwas gelblich gefärbte Körper wurde aus wenig Alkohol umkrystallisirt und setzte sich aus der, gewöhnlich etwas braun gefärbten Lösung nach einiger Zeit in weissen, meist zu einem festen Kuchen verwachsenen Nädelchen ab. Dieselben waren nach nochmaligem Umkrystallisiren völlig rein und schmolzen bei 119°. In heissem Alkohol sind sie sehr leicht löslich, weniger in kaltem, sowie in Aether und Benzol, in geringer Menge in heissem Wasser. Die zuerst über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknete Verbindung lieferte folgende analytischen Werthe:

I. 0,2560 Grm. gaben 0,7811 Grm. CO_2 entspr. 0,2130 Grm. C = 83,20 %, und: 0,1582 Grm. H_2O entspr. 0,0175 Grm. H = 6,83 %.

II. 0,4789 Grm. lieferten bei 22° und 759 Mm. Druck 21,1 Ccm. N entspr. 0,0238704 Grm. = 4,98 %.

Diese Zahlen entsprechen der procentischen Zusammensetzung eines 2 Atome Wasserstoff mehr als das Anilbenzoïn enthaltenden Körpers.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 198, 151.

Berechnet für:		Gefunden:	
		I.	II.
$C_{20} = 240$	83,05 %	83,20	—
$H_{19} = 19$	6,57 %	6,83	—
$N = 14$	4,84 %	—	4,98
$O = 16$	5,54 %	—	—
289	100,00 %		

Demnach ist die Reduction des Anilbenzoïns genau analog derjenigen des Benzoïns zu Hydrobenzoïn verlaufen und kann die rationelle Zusammensetzung dieses, zweckmässig als Hydrobenzoïnanilid, d. i. als ein Hydrobenzoïn, in welchem ein Hydroxyl durch C_6H_5NH vertreten ist, zu bezeichnenden Körpers also nur folgende sein:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH \,.\, NC_6H_5 \,.\, H \\ C_6H_5CH \,.\, OH \end{matrix}$$

Wie schon gelegentlich der Erörterungen über die Constitution des Anilbenzoïns ausführlich erwähnt wurde, ist es gerade die ausser aller Frage stehende rationelle Zusammensetzung dieses Hydrobenzoïnanilids, welche zu der des ersteren den Schlüssel liefert.

Das Verhalten der Verbindung gegen Säuren, insbesondere gegen verdünnte Schwefelsäure, mag wegen der Wichtigkeit desselben hier nähere Erwähnung finden. Beim Erhitzen von Hydrobenzoïnanilid mit 20—30 procentiger Schwefelsäure wird dasselbe in das schwefelsaure Salz übergeführt, welches sich in grösseren Mengen der verdünnten Säure auflöst und daraus beim Erkalten in weissen Körnchen sich ausscheidet, deren Schmelzpunkt bei 177° gefunden wurde. Dieselben sind auch in Alkohol löslich und scheiden sich aus diesem in krystallinischen Krusten ab. Beim längeren Erhitzen von Hydrobenzoïnanilid mit Schwefelsäure (von der oben angegebenen Concentration) wird ein geringer Theil weiter verändert unter Bildung einer farblosen, aromatisch riechenden Flüssigkeit, welche mit Wasserdämpfen flüchtig ist und aus der übergegangenen wässerigen Lösung durch Kaliumcarbonat abgeschieden werden kann. Durch Ausschütteln mit Aether konnte so eine sehr geringe Menge der Substanz isolirt werden, welche aber weder zu einer Analyse, noch zu einer sicheren

Stickstoffprüfung hinreichte. Vielleicht verdankt dieselbe ihre Entstehung einer durch die Schwefelsäure bewirkten Wasserabspaltung, analog der Bildung des Diphenylacetaldehyds $(C_6H_5)_2CH.COH$ aus Hydro- und Isohydrobenzoïn.[1])

Das Sulfat des Hydrobenzoïnanilides ist viel beständiger als dasjenige des Anilbenzoïns. Während letzteres schon in der Kälte durch Wasser zerlegt wird, geschieht dies bei jenem erst durch längeres Erwärmen damit. Kocht man das schwefelsaure Hydrobenzoïnanilid einige Minuten mit Wasser, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten feine weisse Nädelchen aus, welche getrocknet den Schmelzpunkt 119° zeigen und auch nach ihrem sonstigen Verhalten als mit dem Hydrobenzoïnanilid identisch angesehen werden müssen. Die Mutterlauge reagirt sauer.

Mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in der Kälte behandelt, bildet das Hydrobenzoïnanilid fast momentan einen intensiv gelben Körper, der augenscheinlich ein Nitroderivat desselben darstellt. Von der Analyse dieses Produktes musste Abstand genommen werden, da es, bei Versuchen es umzukrystallisiren, vollständig verharzte. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird dasselbe zersetzt.

II. Einwirkung von p-Toluidin auf Benzoïn. (p-Tolilbenzoïn).

Nachdem ein Versuch, o-Toluidin auf Benzoïn einwirken zu lassen, an der Unkrystallisirbarkeit des Produktes gescheitert war, wurde Benzoïn mit p-Toluidin (letzteres wieder in geringem Ueberschuss) in Röhren eingeschmolzen und nach Analogie der Darstellung des Anilbenzoïns während einiger Stunden auf 200°—210° erhitzt. Nach dem Erkalten bildete der Inhalt eine dunkelbraune, krystallinisch erstarrte Masse, während an den Wänden Wassertröpfchen deutlich zu bemerken waren. Der feste Körper liess sich leicht im Mörser zu einer intensiv gelben Masse zerreiben, welche sich als sehr schwer löslich in Alkohol, selbst in siedendem,

[1]) Breuer u. Zincke, Ann. Chem. Pharm. 198, 155.

erwies. Dieselbe wurde mehrmals mit grösseren Mengen des letzteren extrahirt, der schon bei geringem Erkalten lange gelbe Nadeln absetzte. Ein etwa noch vorhandener, ungelöster Rückstand ist, nebenbei erwähnt, durch dieses mehrmalige Auskochen dermassen gereinigt, dass er sich zu jeglicher Art der Weiterverarbeitung ohne weiteres eignet.

Für die Analyse wurde der krystallisirte Theil nochmals in siedendem Alkohol gelöst, aus dem sich die Verbindung nun in langen, feinen und biegsamen Nadeln von schön gelber Farbe abschied. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 144°, und nach dem Schmelzen erstarrt der Körper ähnlich dem Anilbenzoïn zu einem gelben, harten, durchsichtigen Glase. Derselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, am besten noch in Aceton und Benzol. Seine Analyse nach vorherigem Trocknen bei 100° ergab folgende Zahlen:

I. 0,2033 Grm. gaben 0,6251 Grm. CO_2 entspr. 0,1704 Grm. C = 83,81 %, und 0,1214 Grm. H_2O entspr. 0,0134 Grm. H = 6,59 %.

II. 0,4242 Grm. lieferten bei 17° und 757 Mm. Druck 18,0 Ccm. N = 0,020806 Grm. = 4,90 %.

Berechnet für:		Gefunden:	
		I.	II.
C_{21} = 252	83,72 %	83,81	—
H_{19} = 19	6,31 %	6,59	—
N = 14	4,65 %	—	4,90
O = 16	5,32 %	—	—
301	100,00 %		

Die Verbindung ist nach diesen Werthen und gemäss ihrer Entstehung als ein Homologes des Anilbenzoïns aufzufassen und demgemäss als:

$$\begin{matrix} C_6H_5C : NC_6H_4 . CH_3 \\ C_6H_5CH . OH \end{matrix}$$

zu formuliren. Sie wäre also zweckmässig, um den Zusammenhang mit Anilbenzoïn auch im Namen erkennen zu lassen, als „p-Tolilbenzoïn“ zu bezeichnen.

Ganz ähnlich dem ersteren bildet sie mit Natriumnitrit und Salzsäure eine unter Zersetzung schmelzende Nitrosoverbindung, welche aber, da sie ausser der Thatsache ihrer Existenz kein Interesse darbot, nicht näher untersucht wurde.

Gegen Schwefelsäure von 20%—30% verhält sich das p-Tolilbenzoïn ganz analog dem Anilbenzoïn. Kocht man es kurze Zeit mit einer genügenden Menge davon auf dem Sandbade, so löst sich alles auf, und beim Erkalten scheidet sich eine weisse, flockige Masse, das schwefelsaure Salz des p-Tolilbenzoïns, ab. In der Mutterlauge findet sich abgespaltenes p-Toluidin. Das p-Tolilbenzoïnsulfat verhält sich etwas beständiger gegen Wasser als das Anilbenzoïnsulfat, indem es erst beim schwachen Erwärmen vollständig in p-Tolilbenzoïn zurückverwandelt wird.

Versuche, welche auf die Oxydation des in der Verbindung vorhandenen Methyls zu Carboxyl hinausliefen, misslangen aus Anlass der leichten Zersetzlichkeit des p-Tolilbenzoïns bei Einwirkung sonst zu obigem Zwecke geeigneter Agentien. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (berechnete Menge) verschwand nach längerem Erhitzen die rothe Farbe vollständig, doch deutete schon der Umstand, dass ein stechend riechendes Oel, untermischt mit gelbbraunen Krystallen, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm, an, dass der Process unter Abspaltung von Toluidin vor sich gegangen war. Die aus der filtrirten, wässerigen Lösung, nach dem Concentriren, durch Salzsäure abgeschiedene Säure war stickstofffrei und schmolz gegen 117°. Eine Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes ergab 46,43% Ag, so dass diese Säure unzweifelhaft, wenigstens der Hauptmenge nach, mit Benzoësäure, für welche 47,16% Ag berechnet sind, identisch war. Das Kalisalz der letzteren entsteht auch, wenn p-Tolilbenzoïn mit alkoholischer Kalilauge gekocht wird. Unter Dunkelfärbung der letzteren löst sich dasselbe auf, und aus der allmählich wieder heller werdenden Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten das betreffende Kalisalz in silberglänzenden Blättchen.

Verhalten von p-Tolilbenzoïn gegen Salpetersäure.

Das Verhalten gegen Salpetersäure ist besonders charakteristisch für das p-Tolilbenzoïn, weil es mit derselben Substitutionsprodukte von einiger Beständigkeit liefert, während sowohl das Anilbenzoïn, wie auch das später noch erwähnte

β-Naphtilbenzoïn sehr leicht dadurch vollständig zersetzt werden. p-Tolilbenzoïn bildet, mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. erwärmt, je nach der Länge der Einwirkung, hauptsächlich zwei Körper, ein Mono- und ein Dinitro-p-tolilbenzoïn. In geringer Menge bildet sich auch gleichzeitig mit dem erstgenannten eine dritte, wegen der Schwierigkeit der Reingewinnung nicht näher untersuchte Substanz von gelber Farbe und dem Schmelzpunkt 125°—126°.

Die Reindarstellung jedes einzelnen der zuerst genannten Verbindungen soll im Folgenden genauere Erwähnung finden.

a) Mononitro-p-tolilbenzoïn.

p-Tolilbenzoïn wurde, mit der etwa 30fachen Menge Salpetersäure von der oben angegebenen Stärke übergossen, auf dem Sandbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit begann die Masse sich zu röthen, und lange bevor der Siedepunkt der Säure erreicht war, verwandelte sich Alles in eine, an der Oberfläche schwimmende, ziegelrothe Masse. Die Operation wurde unterbrochen, sobald letztere anfing flüssig zu werden, wobei zugleich eine ziemlich rapide Entwicklung von Untersalpetersäure einzutreten pflegte. Durch letztere wird leicht, wenn das Gefäss nicht genügend gross gewählt ist, ein Theil des Inhaltes herausgeschleudert. Letzterer wurde sofort beim Eintreten der angegebenen Erscheinungen in viel kaltes Wasser geleert, und bildete nach der Trennung von der nach Bittermandelöl riechenden, gelben Mutterlauge und dem Waschen mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction eine ziegelrothe, bröckliche Masse, in der, ausser dem erwähnten Hauptprodukt noch der gelbe Körper von 125° Schmelzpunkt enthalten war.

Das erstere, zugleich das schwerlöslichere, konnte durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus dem Gemenge abgeschieden werden, und zwar wurde dasselbe zu diesem Zwecke mehrmals in der gerade zureichenden Menge Alkohol gelöst, und das nach jedesmaligem Erkalten Ausgeschiedene, das anfangs noch mit etwas leicht zu entfernender harziger Substanz verunreinigt war, durch Abpressen völlig von der Mutterlauge befreit. Nach nochmaligem Umkrystal-

lisiren aus Aceton, dem eine kleine Menge Alkohol zugesetzt war, konnten unter dem Mikroskop zwischen den compakten Prismen der rothen Verbindung keine fremden Krystalle mehr wahrgenommen werden, so dass dieselbe, welche den Schmelzpunkt 153° besass, als rein angesehen werden konnte. Dieselbe ist in kaltem Alkohol nur wenig, ziemlich leicht aber in Aceton mit gelbbrauner Farbe löslich. Die daraus abgeschiedenen Krystalle besitzen eine schön rothe Farbe und auf den Flächen schwachen grünlichen Metallglanz.

Die Analyse derselben, nach vorhergegangenem Trocknen bei 100°, führte zu folgenden Werthen:

1. 0,2112 Grm. gaben 0,5656 Grm. CO_2 entspr. 0,1542 Grm. C = 73,01 %, und 0,1043 Grm. H_2O entspr. 0,0115 Grm. H = 5,44 %.

11. 0,1887 Grm. lieferten bei 15° und 743 Mm. Druck 13,2 Ccm. N = 0,0151087 Grm. = 8,01 %.

Diese Zahlen stimmen zu der Zusammensetzung eines Mononitro-p-tolilbenzoïns, dem, wegen seiner so überaus leichten Bildung aus p-Tolilbenzoïn mit ziemlich schwacher Salpetersäure, die sonst keine Nitrirung zu bewirken pflegt, mit vieler Wahrscheinlichkeit die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C:NC_6H_3 \begin{cases} NO_2 \\ CH_3 \end{cases} \\ C_6H_5CH.OH \end{array}$$

zukommt.

Berechnet für:		Gefunden:
C_{21} = 252	72,83 %	73,01
H_{18} = 18	5,20 %	5,44
N_2 = 28	8,09 %	8,01
O_3 = 48	13,88 %	—
346	100,00 %	

b) Dinitro-p-tolilbenzoïn.

Hört man bei dem Behandeln des p-Tolilbenzoïns mit Salpetersäure nicht beim ersten Anzeichen des Flüssigwerdens der Masse mit Erhitzen auf, sondern fährt damit fort, bis die dickflüssige Masse eine mehr braune Farbe angenommen hat (was nur kurze Zeit in Anspruch nimmt), so ist die eben beschriebene Verbindung völlig daraus verschwunden. Man kühlt dann, da sich sonst binnen Kurzem Alles auflöst, so schnell als möglich durch Eingiessen in

kaltes Wasser und Waschen mit neuen Mengen des letzteren ab. Das Produkt bildet dann eine, gewöhnlich aus einem Stück bestehende, spröde, harzige Masse, die sich beim längeren Kochen mit Alkohol zum grösseren Theile auflöst. Im Rückstand bleibt dabei ein dunkelgelbes Pulver, welches durch Abfiltriren und Waschen mit etwas warmem Alkohol leicht rein zu gewinnen ist. Aus Aceton, worin der Körper ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt er in Schuppen, welche aus kleinen, erst beim Betrachten durch das Mikroskop deutlich erkennbaren, goldgelben Prismen sich zusammensetzen. Dieselben schmelzen bei 195°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung bestätigte die Vermuthung, dass dieselbe ein Dinitro-p-tolilbenzoïn sei:

I. 0,2166 Grm. gaben 0,5139 Grm. CO_2 entspr. 0,1401 Grm. C = 64,68 %, und 0,0900 Grm. H_2O entsp. 0,0100 Grm. H = 4,61 %.

II. 0,1546 Grm. lieferten bei 16° und 738 Mm. Druck 14,8 Ccm. N = 0,0167477 Grm. = 10,83 %.

	Berechnet für:		Gefunden:
C_{21} =	252	64,45 %	64,68
H_{17} =	17	4,35 %	4,61
N_3 =	42	10,74 %	10,83
O_5 =	80	20,46 %	—
	391	100,00 %	

Aus Anlass der leichten Entstehung dieser Verbindung aus dem Mononitroderivat ist mit Sicherheit anzunehmen, dass dieselbe beide Nitryle in demselben Benzolkerne vereinigt, in dem oben die Nitrogruppe der Monoverbindung angenommen wurde. Diese Annahme führt zu der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_2(CH_3)(NO_2)_2 \\ | \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix}.$$

Verhalten des p-Tolilbenzoïns gegen Natriumamalgam in alkalischer Lösung.

Wegen der Schwerlöslichkeit des p-Tolilbenzoïns in Alkohol konnte hierbei nicht, wie dies bei der Darstellung des Hydrobenzoïnanilides geschah, zuerst eine Lösung desselben hergestellt werden, es zeigte sich aber, dass dies auch völlig unnöthig ist, indem sich das p-Tolilbenzoïn unter dem Einfluss des Natriumamalgams sehr leicht auflöst.

Es wurde daher einfach dasselbe mit Alkohol übergossen und unter allmählichem Zusatz von Amalgam so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich Alles gelöst hatte. Aus der filtrirten Flüssigkeit schied Wasser nach mehrstündigem Stehen eine weisse krystallinische Masse ab, welche nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Dieselbe war sofort rein und bildete feine, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 140°, die sich in kaltem Alkohol nur wenig, ziemlich leicht aber in Aether lösten. Die Verbindung bräunte sich schon beim Erhitzen auf wenige Grade über 80° und konnte deshalb nur bei ca. 70° getrocknet werden. Die davon ausgeführten Analysen geben zu erkennen, dass dieselbe mit Hydrobenzoïnanilid homolog, und demnach der Reductionsprocess genau analog der Bildung des letzteren aus Anilbenzoïn verlaufen ist:

I. 0,1411 Grm. gaben 0,4304 Grm. CO_2 entspr. 0,1174 Grm. C = 83,20 %, und 0,0931 Grm. H_2O entspr. 0,0103 Grm. H = 7,29 %.

II. 0,3290 Grm. gaben bei 17° und 746 Mm. Druck 13,2 Ccm. N = 0,01503216 Grm. = 4,57 %.

Berechnet für:		Gefunden:
C_{21} = 252	83,17 %	83,20
H_{21} = 21	6,93 %	7,29
N = 14	4,62 %	4,57
O = 16	5,28 %	—
303	100,00 %	

Hiernach wäre diese Verbindung als: Hydrobenzoïn-p-toluidid zu bezeichnen, und ihre Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH.NH.C_6H_4.CH_3 \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix}$$ zu schreiben.

Mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. giebt das Hydrobenzoïn-p-toluidid schon in der Kälte eine gelbe Verbindung, genau wie dies beim Hydrobenzoïnanilid beobachtet wurde. Ebenso verhält es sich gegen Schwefelsäure genau wie letzteres, nur scheint es damit viel leichter als dieses einen flüchtigen, aromatisch riechenden Körper abzuspalten; nähere Untersuchungen über dies letztere Verhalten wurden jedoch nicht angestellt.

III. Einwirkung von β-Naphtylamin auf Benzoïn. (β-Naphtilbenzoïn.)

Um zu versuchen, ob die Condensation des Benzoïns mit primären Aminen der aromatischen Reihe auch ausserhalb der Homologen des Anilins mit derselben Leichtigkeit eintrete, wurde ersteres mit käuflichem β-Naphtylamin im geschlossenen Rohr die gewöhnliche Zeit von 3—4 Stunden auf eine zwischen 210° und 220° liegende Temperatur erhitzt. Der Inhalt des erkalteten Rohres bildete eine dickflüssige Masse von dunkelbrauner Farbe. Wasserabspaltung war leicht zu bemerken. Beim Zusatz von wenig Alkohol und gleichzeitigem Reiben mittelst eines Glasstabes erstarrte das Ganze zu einem Brei von gelbbraunen Krystallen, die durch Absaugen von der dunkeln Mutterlauge getrennt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Der Körper bildete alsdann gelbliche Prismen mit einem Stich ins Bräunliche, deren Schmelzpunkt bei 130° lag. Dieselben lösten sich in kaltem Alkohol nur wenig, etwas leichter in Aether und Benzol.

Durch die Analyse wurden für die bei 100° getrocknete Substanz folgende Werthe ermittelt:

I. 0,2268 Grm. gaben 0,7121 Grm. CO_2 entspr. 0,1942 Grm. C = 85,62 %, und 0,1213 Grm. H_2O entspr. 0,0134 Grm. H = 5,90 %.

II. 0,3530 Grm. lieferten bei 14° und 761 Mm. Druck 12,6 Ccm. N = 0,014845 Grm. = 4,20 %.

Dieselben stimmen, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, übereiu mit der procentischen Zusammensetzung eines Naphtilbenzoïns[1]):

$$\begin{matrix} C_6H_5C:N.C_{10}H_7 \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix} = C_{21}H_{19}NO.$$

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{24} = 288$	85,46 %	85,62
$H_{19} = 19$	5,64 %	5,90
$N = 14$	4,15 %	4,20
$O = 16$	4,75 %	—
337	100,00 %	

[1]) Dieser Name ist wieder analog den Bezeichnungen: Anil- und p-Tolilbenzoïn gebildet.

Das β-Naphtilbenzoïn schliesst sich sowohl in seinem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, wie in dem gegen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. eng an das Anilbenzoïn an. Mit letzterer bildet es also keine beständigen Nitroprodukte wie das p-Tolilbenzoïn, sondern es wird schon beim schwachen Erwärmen damit unter Abscheidung einer schwarzen, theerigen Masse vollkommen zersetzt.

Mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure liefert es sehr leicht eine in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirende Nitrosoverbindung.

IV. Einwirkung von Anilin auf Benzil. (Anilbenzil.)

Im Anschluss an vorstehende Versuchsreihe über die Einwirkung von Anilin, sowie p-Toluidin und β-Naphtylamin auf Benzoïn wurde, da in der Literatur keine Angaben über eine etwaige Einwirkung der zuerst genannten Agentien auf das in engem Zusammenhange mit letzterem stehende Benzil:

$$C_6H_5CO$$
$$|$$
$$C_6H_5CO$$

gefunden werden konnten, auch dieses in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die zu Grunde liegende Absicht war, durch einen eventuell entstehenden, dem Anilbenzoïn analog zusammengesetzten Körper einen abermaligen Beweis für die Constitution der oben behandelten Verbindungen, wie sie aus dem verschiedenen Verhalten der ursprünglichen und der Reductionsprodukte gegen Säuren erschlossen wurde, zu erbringen.

Zur Ausführung des Versuchs wurde Benzil nach dem gewöhnlichen Verfahren mit überschüssigem Anilin im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem völligen Erkalten bestand der Inhalt des Rohres aus einem ziemlich dünnflüssigen, schwarzbraunen und vollkommen undurchsichtigen Liquidum, welches nach eintägigem Stehen grosse gelbe, durch die anhängende Mutterlauge stellenweise noch etwas braun gefärbte Krystalle absetzte. Dieselben wurden einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen alsdann bei 105° und bildeten gelbe Prismen, die bezüglich der Intensität ihrer Färbung zwischen dem Anilbenzoïn und

dem p-Tolilbenzoïn die Mitte hielten. In kaltem Alkohol sind sie wenig löslich, leichter in Aether, Aceton und Benzol.

Die bei 70°—80° getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1466 Grm. gaben 0,4540 Grm. CO_2 entspr. 0,1238 Grm. C = 84,44 %, und 0,0750 Grm. H_2O entspr. 0,0083 Grm. H = 5,66 %.

II. 0,2577 Grm. gaben bei 15° und 748 Mm. Druck 10,7 Ccm. N = 0,0123317 Grm. = 4,78 %.

Demgemäss ist dieselbe das erwartete Anilbenzil von der Zusammensetzung: $\begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix} = C_{20}H_{15}NO.$

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{20} = 240$	84,21 %	84,44
$H_{15} = 15$	5,27 %	5,66
$N = 14$	4,91 %	4,78
$O = 16$	5,61 %	—
285	100,00 %	

Mit der Existenz dieses Körpers ist, da das Benzil nur Carbonylsauerstoffatome enthält, der directe Beweis geliefert, dass sich wenigstens das eine derselben leicht durch Phenylimid (NC_6H_5) ersetzen lässt, was zugleich auch das Verhalten des Benzoïns zu Anilin vollkommen erklärt.

Bemerkenswerth ist noch, dass, ebenso wie bei der gemässigten Einwirkung von Phosphorpentachlorid, nur ein Sauerstoffatom des Benzils durch Chlor, und durch Hydroxylamin ebenfalls nur ein einziges leicht durch Oxyimid (N . OH) ersetzt wird, auch hier nur das eine der beiden Sauerstoffatome durch den Anilinrest vertreten wird.

Gegen verdünnte Schwefelsäure verhält sich das Anilbenzil, soweit dies untersucht wurde, ganz ähnlich den aus Benzoïn erhaltenen Körpern. Beim Erhitzen damit löst sich, je nach der Menge der Flüssigkeit, ein Theil oder das Ganze auf, und beim Erkalten scheidet sich ein weisser Körper, jedenfalls das schwefelsaure Salz des Anilbenzils, ab. In der alkalisch gemachten Mutterlauge konnte durch die Chlorkalkreaction viel abgespaltenes Anilin nachgewiesen werden.

Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zersetzt das Anilbenzil beim Erwärmen unter Abscheidung eines dunkelbraunen Oeles.

Zusammenstellung der in vorstehender Abhandlung enthaltenen Resultate.

Aus den oben ausgeführten Untersuchungen geht vor allen Dingen hervor, dass den durch Einwirkung primärer aromatischer Amine auf Benzoïn gebildeten Körpern eine bedeutend einfachere Constitutionsformel zukommt, als den durch Ammoniak aus demselben erzeugten, bei welchen letzteren die Functionen der darin verbundenen Elemente trotz mannigfacher Untersuchungen noch nicht genau bekannt sind. Wie weiter ersichtlich, ist in den betreffenden Verbindungen das Stickstoffatom mit zwei Valenzen an Kohlenstoff gebunden, wie es durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird, welche die Entstehungsweise des einfachsten dieser Benzoïnderivate, des Anilbenzoïns, veranschaulicht:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix} + C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_5 \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix} + H_2O.$$

Auf Grund dieser doppelten Bindung sind dieselben befähigt, bei der Reduction mit geeigneten Mitteln noch zwei Atome Wasserstoff aufzunehmen, wie es nachstehende, die Reduction des Anilbenzoïns zu Hydrobenzoïnanilid veranschaulichende Gleichung zeigt:

$$\begin{matrix} C_6H_5C:NC_6H_5 \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix} + 2H = \begin{matrix} C_6H_5CH.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5CH.OH \end{matrix}.$$

Die so entstehenden Körper unterscheiden sich sowohl äusserlich, wie in ihrem chemischen Verhalten wesentlich von den ursprünglichen Verbindungen. Während letztere eine ihnen eigenthümliche, mehr oder minder gelbe Farbe besitzen, und mit starken Mineralsäuren sehr leicht die betreffende Base abspalten, wenn auch nur theilweise, sind erstere farblos und werden durch Schwefelsäure und Salzsäure nicht unter Abspaltung von basischen Körpern zersetzt. Beide bilden mit den genannten Säuren auch Salze, von denen die der Reductionsprodukte durchweg die beständigeren zu sein scheinen, da sie, wie beim Hydrobenzoïnanilid genauer beobachtet wurde, erst durch stärkeres Erwärmen, resp. Kochen mit Wasser die ursprüngliche Verbindung regeneriren, was beim Anilbenzoïnsulfat, resp.

-chlorhydrat und den analogen Verbindungen schon durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur, theils schnell theils allmählich, geschieht.

Was weitere specifische Eigenschaften der mit den Namen: Anil-, p-Tolil, und β-Naphtilbenzoïn belegten, oben beschriebenen Verbindungen anlangt, so mag hier noch erwähnt werden, dass dieselben mit grosser Leichtigkeit durch Einwirkung von salpetriger Säure in Nitrosoderivate übergehen, die allem Anscheine nach das Nitrosyl (NO) in dem, direct an dem Stickstoff gebundenen Benzolkern enthalten.

Dieselbe Stelle nimmt wahrscheinlich auch das Bromatom des Monobromanilbenzoïns, sowie das Nitryl, resp. die beiden Nitryle der sogleich noch zu erwähnenden Nitroderivate des p-Tolilbenzoïns ein.

Essigsäureanhydrid wirkt leicht auf Anilbenzoïn, indem es, gemäss der Constitution desselben, wonach es auch als Alkohol aufzufassen ist, eine Acetylverbindung erzeugt. Verdünnte Salpetersäure wirkt in der Kälte weder auf Anil-, noch auf das p-Tolil-, oder das β-Naphtilbenzoïn ein, während aus den Reductionsprodukten gelbe, jedoch ziemlich unbeständige Körper, welche anscheinend Nitroderivate darstellen, erzeugt werden. Beim Erwärmen damit werden die erste und die letzte der oben genannten Verbindungen sehr schnell zersetzt, während das p-Tolilbenzoïn, in scheinbarem Gegensatze dazu, beständige Nitroverbindungen liefert. Von diesen wurden zwei, von denen die erste eine, die andere zwei Nitrogruppen enthält, isolirt, und näher untersucht.

Von besonderer Wichtigkeit ist noch der Umstand, dass es gelang, das durch Behandeln von Anilbenzoïn mit Salpetersäure nicht zu gewinnende wasserstoffärmere Benzilderivat auf directem Wege durch Erhitzen von Benzil mit Anilin im geschlossenen Rohr zu erhalten, wodurch die in der oben angegebenen Constitutionsformel ausgesprochene Ansicht über die rationelle Zusammensetzung des Anilbenzoïns eine weitere Stütze erhielt.

Alle in dem Vorstehenden einer Besprechung unterzogenen Reactionen sind bisher nur bei einigen wenigen der

betreffenden Verbindungen durchgeführt worden, es ist aber kaum daran zu zweifeln, dass die gefundenen charakteristischen Eigenschaften auch bei allen analog zusammengesetzten Körpern zu finden sind.

Ebenso dürfte es keinem Zweifel unterliegen, dass die Condensation des Benzoïns, wie auch des Benzils, mit Ammoniakabkömmlingen der aromatischen Reihe sich durch die ganze Zahl der primären Amine hindurch verfolgen lassen wird, während eine Einwirkung der secundären durch die Constitution der hier behandelten Verbindungen ausgeschlossen erscheint.

Am Schlusse der vorliegenden Arbeit möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. J. Wislicenus meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das Interesse, welches er meiner Arbeit, trotz der nur kurzen Zeit, die ich unter seiner Leitung im Laboratorium thätig war, entgegengebracht hat. Besonders aber fühle ich mich meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. E. v. Meyer gegenüber zum aufrichtigsten Danke verpflichtet, anlässlich des Umstandes, dass ich mich nicht allein im Verlaufe der vorstehenden Arbeit, sondern jederzeit während des grössten Theiles meines Aufenthaltes im hiesigen Universitätslaboratorium seines Wohlwollens und seines Rathes zu erfreuen hatte.

CURRICULUM VITAE.

Ich, Heinrich Karl Voigt, bin geboren am 29. November 1862 zu Erfurt. Nach mehrjähriger Vorbereitung auf einer mit der dortigen, jetzt in ein Realgymnasium umgewandelten, Realschule I. O. verbundenen Vorschule, besuchte ich erstere ohne Unterbrechung von Ostern 1871 bis Ostern 1882. Zu dieser Zeit verliess ich dieselbe mit dem Zeugniss der Reife, um Naturwissenschaften zu studiren. Nachdem ich diesem Studium an der hiesigen Universität einige Zeit obgelegen hatte, wandte ich mich in der Folge vorzugsweise der Chemie zu. Während meines vierjährigen Aufenthaltes an hiesiger Universität hörte ich die Vorlesungen folgender Professoren: Hermann, Pückert, Leuckart, Carstanjen, Hankel, Zirkel, Schenk, Kolbe, v. Meyer, Weddige und Wislicenus. Ausserdem arbeitete ich im Universitätslaboratorium vom zweiten bis zum achten Semester incl. unter Geheimrath Prof. Dr. H. Kolbe, Prof. Dr. E. v. Meyer und Prof. Dr. J. Wislicenus.